

Н. Т. Шайкиева¹, С. О. Кадиркулова², Ж. Т. Ахматова³

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМЕ $\text{Zn}(\text{HCO}_2)_2\text{—NH}(\text{CONH}_2)_2\text{—H}_2\text{O}$ ПРИ 25°C И ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ В НОВОЙ ТВЁРДОЙ ФАЗЕ

¹ Кыргызско-турецкий университет «Манас», Кыргызстан, 720042, Бишкек, пр. Мира, 56

² Кыргызская государственная медицинская академия, Кыргызстан, 720020, Бишкек,
ул. Ахунбаева, 92

³ Институт химии и химической технологии НАН КР, 720071, Кыргызстан, Бишкек, пр. Чуй, 267

Изотермическим методом исследована растворимость и природа твёрдых фаз в системе $\text{Zn}(\text{HCO}_2)_2\text{—NH}(\text{CONH}_2)_2\text{—H}_2\text{O}$ при 25°C, в которой установлен концентрационный интервал кристаллизации нового инконгруэнтно растворимого соединения $\text{Zn}(\text{HCO}_2)_2 \cdot \text{NH}(\text{CONH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ с мольным соотношением 1 : 1 : 1. Индивидуальность нового соединения $\text{Zn}(\text{HCO}_2)_2 \cdot \text{NH}(\text{CONH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ подтверждена методами химического, рентгенофазового, дифференциального термического и ИК-спектроскопического анализов. В комплексном соединении координация лиганда осуществляется через атом кислорода карбонильной группы. Показано, что термолит комплексного соединения — сложный многостадийный процесс, включающий стадии дегидратации и разложения комплекса. Конечным продуктом разложения является оксид цинка. По данным рентгенофазового анализа рассчитаны параметры элементарной ячейки a , b , c , d и hkl , величины межплоскостных расстояний и интенсивности пиков дифрактограмм. Полученное новое соединение $\text{Zn}(\text{HCO}_2)_2 \cdot \text{NH}(\text{CONH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ имеют ромбическую сингонию. Состав нового комплексного соединения, установленный химическим анализом, постоянен и хорошо соответствует теоретически рассчитанному составу. Библиогр. 4 назв. Ил. 3. Табл. 2.

Ключевые слова: биурет, формиат цинка, растворимость, рентгенофазовый анализ, термический анализ.

N. T. Shaykieva¹, S. O. Kadirkulova², J. T. Ahmatova³

COMPLEXATION IN SYSTEM $\text{Zn}(\text{HCO}_2)_2\text{—NH}(\text{CONH}_2)_2\text{—H}_2\text{O}$ AT 25°C AND STUDY OF PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES OF THE NEW SOLID PHASE

¹ Kyrgyz-Turkish “Manas” University, 56, pr. Mira, Bishkek, 720042, Kyrgyzstan

² Kyrgyz State Medical Academy

³ Institute of Chemistry and Chemical Technology, National Academy of Sciences of the Republic of Kyrgyzstan, Bishkek, 720071, Kyrgyzstan

The solubility and the nature of the solid phase in the system $\text{Zn}(\text{HCO}_2)_2\text{—NH}(\text{CONH}_2)_2\text{—H}_2\text{O}$ at 25°C were investigated by isothermal method. The concentration range of crystallization of the new incongruently soluble compound $\text{Zn}(\text{HCO}_2)_2 \cdot \text{NH}(\text{CONH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ with molar ratio of 1 : 1 : 1 was set in system. The individuality of the new compound $\text{Zn}(\text{HCO}_2)_2 \cdot \text{NH}(\text{CONH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ was confirmed by chemical, X-ray, differential thermal analysis and IR spectroscopic analysis. It has been shown that, in a complex compound, the coordination of a ligand takes place through an oxygen atom in a carbonyl group. It is shown that the thermolysis of the complex compound is a complex multistage process, which includes stages of complex dehydration and decomposition. The final product of decomposition is zinc oxide. According to X-ray analysis a , b , c , d and hkl unit cell parameters, the value-spacings and intensities of the diffraction patterns of peaks were calculated. The resulting new compound $\text{Zn}(\text{HCO}_2)_2 \cdot \text{NH}(\text{CONH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ has orthorhombic syngony. The composition of the new complex compound set by chemical analysis, matches the theoretically calculated composition and has a constant composition. Refs 4. Figs 3. Tables 2.

Keywords: biuret, zinc formate, solubility, X-ray analysis, thermal analysis.

Введение. В настоящее время активно развивается направление по получению координационных металлоорганических соединений, обладающих биологически активными свойствами.

Биурет является активным комплексообразующим лигандом, содержащим важнейшие структурные фрагменты — C=O- и NH-группы, — за счёт которых возможна координация с металлом.

Настоящее исследование является продолжением ранее выполненных работ по изучению взаимодействия формиатов переходных металлов с биуретом [1, 2].

Целью представленной работы является изучение взаимодействия формиата цинка с биуретом при 25°C. Так как комплексообразование в ряде случаев приводит к появлению новых полезных свойств у целевых продуктов, не наблюдаемых в исходных компонентах, то следует ожидать образования новых комплексов с весьма широким спектром их применения в промышленности и сельском хозяйстве.

Экспериментальная часть. Система изучена при 25°C в водяном термостате с электрическим подогревом НААКЕ DL 30, в стеклянных сосудах, снабжённых специальной мешалкой, с масляными затворами. Колебание температуры не превышало $\pm 0,2^\circ\text{C}$. Равновесие в системе при непрерывном перемешивании смесей устанавливалось в течение 7–8 ч. Ионы Zn^{2+} определяли обратным титрованием избытка трилона Б, в среде аммиачного буфера ($\text{pH} = 10$) с индикатором «эриохром чёрный» [3]. Содержание биурета находили по азоту методом Кьельдаля [4].

Рентгенофазовый анализ синтезированных веществ выполнен на порошковом дифрактометре ДРОН-3, на кобальтовом излучении при напряжении 30 кВ и анодном токе 30 А. Скорость сканирования составляла 1 град/мин.

Дериватограммы снимали на STA 449 F3 — дериватографе системы Паулик—Паулик—Эрдей в воздушной атмосфере в интервале температур 20–1000°C со скоростью нагрева 10 град/мин. Масса навески — 100 мг. Эталон служил Al_2O_3 .

ИК-спектры поглощения соединений в области 4000–400 cm^{-1} снимали на спектрофотометре FT-IR Model-400, Nicolet, в образцах, таблетированных с KBr.

Результаты и их обсуждение. Изотерма растворимости системы $\text{Zn}(\text{HCO}_2)_2 \cdot \text{NH}(\text{CONH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (рис. 1, табл. 1) характеризуется наличием трёх ветвей кристал-

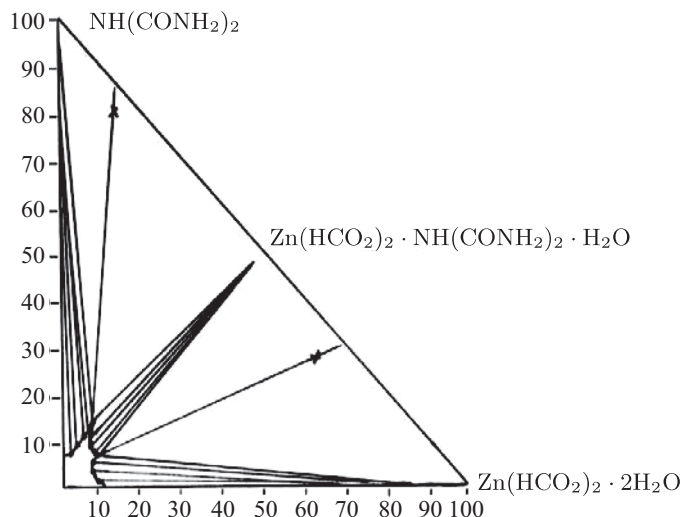


Рис. 1. Диаграмма растворимости системы $\text{Zn}(\text{HCO}_2)_2 \cdot \text{NH}(\text{CONH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ при 25°C

лизации: крайние ветви соответствуют кристаллизации исходных компонентов — дигидрата формиата цинка и биурета, средняя ветвь соответствует кристаллизации нового гидратированного соединения $\text{Zn}(\text{HCO}_2)_2 \cdot \text{NH}(\text{CONH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Данное соединение кристаллизуется в концентрационных интервалах по формиату цинка 5,79–7,47 мас. %, по биурету 5,31–16,77 мас. %. Растворимость биурета под действием формиата цинка повышается почти в 4 раза, что косвенно свидетельствует об образовании нового химического соединения. Установленное соединение в воде растворяется инконгруэнтно. Химический анализ нового комплекса показал, что его состав соответствует содержанию компонентов: $\text{Zn}(\text{HCO}_2)_2$ — 47,7%; $\text{NH}(\text{CONH}_2)_2$ — 48%; H_2O — 4,3%, которое отвечает формуле $\text{Zn}(\text{HCO}_2)_2 \cdot \text{NH}(\text{CONH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Таблица 1

Растворимость и состав твёрдых фаз в системе

Состав жидкой фазы			Состав твёрдой фазы			Кристаллизующаяся фаза
$\text{NH}(\text{CONH}_2)_2$	$\text{Zn}(\text{HCO}_2)_2$	H_2O	$\text{NH}(\text{CONH}_2)_2$	$\text{Zn}(\text{HCO}_2)_2$	H_2O	
5,70	1,84	92,46	88,12	0,97	10,91	$\text{NH}(\text{CONH}_2)_2$
6,42	3,20	90,38	83,71	1,06	15,23	$\text{NH}(\text{CONH}_2)_2$
14,57	4,36	81,07	97,50	2,25	0,25	$\text{NH}(\text{CONH}_2)_2$
15,05	6,57	78,38	80,47	13,09	6,44	
16,31	6,02	77,67	66,49	24,83	8,68	$\text{Zn}(\text{HCO}_2)_2 \cdot \text{NH}(\text{CONH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{NH}(\text{CONH}_2)_2$
16,76	8,79	74,45	47,58	47,66	4,76	$\text{Zn}(\text{HCO}_2)_2 \cdot \text{NH}(\text{CONH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
16,77	7,47	75,76	40,99	36,45	22,56	$\text{Zn}(\text{HCO}_2)_2 \cdot \text{NH}(\text{CONH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
7,10	6,20	86,70	47,40	47,53	5,07	
6,10	6,20	87,70	47,60	47,20	5,20	$\text{Zn}(\text{HCO}_2)_2 \cdot \text{NH}(\text{CONH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
5,31	5,79	88,90	47,31	47,30	5,39	
5,80	6,81	87,39	25,00	61,01	13,99	$\text{Zn}(\text{HCO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{Zn}(\text{HCO}_2)_2 \cdot \text{NH}(\text{CONH}_2)_2$
5,07	6,97	87,96	27,11	63,47	9,42	
3,20	6,80	90,00	1,90	73,43	24,67	$\text{Zn}(\text{HCO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
2,01	6,90	91,09	1,50	82,30	16,20	$\text{Zn}(\text{HCO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Новое комплексное соединение выделено в виде кристаллов, и изучены его физико-химические свойства.

В рентгенограммах нового соединения $\text{Zn}(\text{HCO}_2)_2 \cdot \text{NH}(\text{CONH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в отличие от рентгенограмм исходных компонентов имеются характерные линии для него (табл. 2) и отсутствуют линии исходных компонентов. В рентгенограмме биурета наибольшая интенсивность, равная 100, проявляется для линии с межплоскостным расстоянием 3,0902 Å, в случае $\text{Zn}(\text{HCO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — 4,92 Å. В комплексном соединении $\text{Zn}(\text{HCO}_2)_2 \cdot \text{NH}(\text{CONH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ наибольшая интенсивность, равная 100, проявляется при 3,1848 Å, т. е. в новом комплексе наибольшая интенсивность и расстояние между атомами отличаются, что доказывает его индивидуальность.

Рентгенографические данные соединения $\text{Zn}(\text{HCO}_2)_2 \cdot \text{NH}(\text{CONH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

$d_{\text{эксп.}}, \text{\AA}$	$d_{\text{расчёт}}, \text{\AA}$	$\Delta d, \text{\AA}$	$I, \%$	hkl
8,8143	8,8388	–0,0245	52,31	002
7,6178	7,6249	–0,0071	5,95	020
7,1379	7,1428	–0,0049	6,59	200
5,9160	5,8823	0,0337	3,61	003
5,5596	5,5555	0,0041	2,72	202
5,3550	5,3528	0,0022	2,12	122
5,0286	5,0000	0,0286	2,38	221
4,8593	4,8853	–0,026	4,89	031
4,5726	4,5980	–0,0254	4,89	301
4,5195	4,5454	–0,0259	4,68	310
4,2623	4,2107	0,0516	10	132
4,0094	4,0422	–0,0328	1,70	312
3,9190	3,9013	0,0177	1,06	203
3,8474	3,8096	0,0378	2,97	040
3,5998	3,5967	0,0031	2,55	313
3,5358	3,5267	0,0091	2,55	005
3,3675	3,3671	0,0004	6,80	204
3,3182	3,3296	–0,0114	5,53	323
3,1848	3,1023	0,0825	100	233
2,9941	2,9920	0,0021	5,48	333
2,9444	2,9386	0,0058	5,74	006
2,5317	2,5400	–0,0083	0,80	060

Рентгенограмма полученного комплексного соединения проиндцированы в предположении ромбической сингонии, с параметрами элементарной ячейки: $a = 14,2758 \text{ \AA}$, $b = 15,2356 \text{ \AA}$, $c = 17,6286 \text{ \AA}$;

Для определения координации лиганда с металлом-комплексобразователем было проведено ИК-спектроскопическое исследование.

ИК-спектры комплексного соединения (рис. 2) показали, что отмечается изменение в спектрах поглощения: валентные колебания $\nu_{\text{a,as}} (\text{C}=\text{O})$ в области 1740 и 1710 см^{-1} смещены в низкочастотную область, причём полоса поглощения валентных асимметричных колебаний $\nu_{\text{as}} (\text{C}=\text{O})$ смещена сильнее, чем полоса симметричных. Данная полоса становится плечом полосы, соответствующей $\nu_{\text{s}} (\text{C}=\text{O})$, и появляется в области 1667 см^{-1} . Наблюдается также смещение в высокочастотную область полосы поглощения валентного колебания $\nu (\text{C}-\text{N})$ в области 1411 см^{-1} на 28 см^{-1} и проявляется в области 1450 см^{-1} , что указывает на ослабление связи $\text{C}=\text{O}$, при этом связь $\text{C}-\text{N}$ укрепляется. Такие изменения позволяют сделать вывод о координации лиганда с ионом металла через атом кислорода карбонильной группы.

Изучение термической устойчивости показывает, что разложение полученного соединения сопровождается предварительным плавлением, плавление соединений сопровождается частичным разложением, причём разложение начинается с органической части (рис. 3).

Удаление кристаллизационной влаги начинается при температуре 70°C , убыль массы составляет $7,60\%$. При температурах $155\text{--}180^\circ\text{C}$ наблюдается эндотермический эффект, который соответствует началу плавления комплекса и диссоциации биурета на

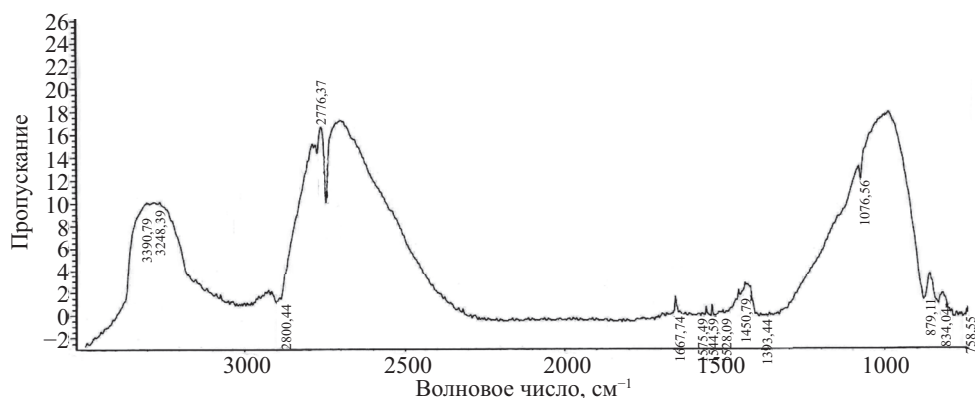


Рис. 2. ИК-спектры поглощения соединения $\text{Zn}(\text{HCO}_2)_2 \cdot \text{NH}(\text{CONH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

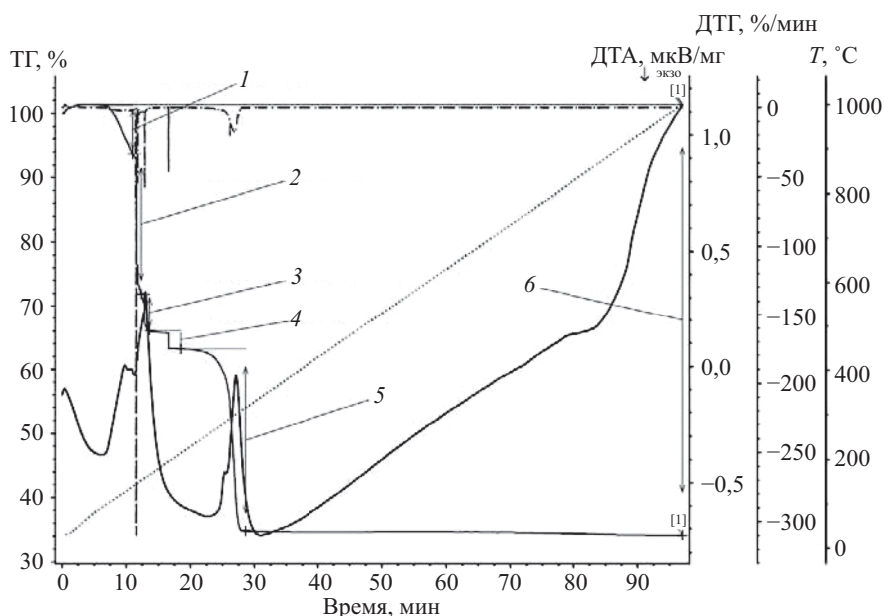


Рис. 3. Дериватограмма соединения $\text{Zn}(\text{HCO}_2)_2 \cdot \text{NH}(\text{CONH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$:
изменение массы, %: 1 — -7,60; 2 — -21,79; 3 — -5,83; 4 — -2,89; 5 — -51,36; 6 — 69,22

циануровую кислоту и карбамид, убыль массы составляет 21,79%. На кривой ДТА наблюдается эндо-эффект. В интервале температур 280–340°C происходит полимеризация циануровой кислоты и разложение до циановой кислоты с образованием аммида. Далее происходит разложение аммида с образованием меламина, аммиака, отвечающие полному разложению формиата цинка до оксида цинка (ZnO). Убыль массы составляет 51,22%, что подтверждается теоретически рассчитанному значению (50,19%).

Заключение. Исследования по изучению фазовых равновесий в системе с участием формиата цинка, биурета и воды установили образование инконгруэнтно растворимого нового соединения состава $\text{Zn}(\text{HCO}_2)_2 \cdot \text{NH}(\text{CONH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Кристаллизация данного соединения соответствует концентрациям по формиату цинка 5,79–7,47 мас. % и по биурету 5,31–16,77 мас. %. Рентгенограмма нового соединения содержит линии, которые

ни по интенсивности, ни по значениям межплоскостных расстояний не совпадают с набором линий исходных компонентов, и по результатам рентгенофазового анализа установлено, что новое комплексное соединение имеет ромбическую сингонию, параметры ячейки которой равны: $a = 14,2758 \text{ \AA}$, $b = 15,2356 \text{ \AA}$, $c = 17,6286 \text{ \AA}$. По результатам ИК-спектроскопического исследования установлено, что координация биурета в комплексе осуществляется через кислород карбонильной группы. Термический анализ нового соединения показывает, что комплексное соединение имеет индивидуальную температуру плавления и термопревращение.

Литература

1. Шайжиева Н. Т., Ахматова Ж. Т., Кадыркулова С. О. Исследование фазовых равновесий в тройной водно-солевой системе $\text{Mn}(\text{HCO}_2)_2\text{—NH}(\text{CONH}_2)_2\text{—H}_2\text{O}$ при 25°C // Изв. вузов. Кыргызстан. 2012. № 1. С. 69–72.
2. Шайжиева Н. Т. Исследование фазовых равновесий в тройной водно-солевой системе $\text{Cu}(\text{HCO}_2)_2\text{—NH}(\text{CONH}_2)_2\text{—H}_2\text{O}$ при 25°C // Вестн. КазНУ. Сер. химич. 2014. № 2 (74). С. 87–92.
3. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. М.: Химия, 1970. 259 с.
4. Гиллебранд В. Р. и др. Практическое руководство по неорганическому анализу. М.: ГХИ, 1960. 1111 с.

References

1. Shaykieva N. T., Ahmatova J. T., Kadirkulova S. O. Issledovanie fazovykh ravnovesii v troinoi vodno-solevoi sisteme $\text{Mn}(\text{HCO}_2)_2\text{—NH}(\text{CONH}_2)_2\text{—H}_2\text{O}$ pri 25°C [Study of phase equilibria in the ternary aqueous-salty system $\text{Zn}(\text{HCO}_2)_2\text{—NH}(\text{CONH}_2)_2\text{—H}_2\text{O}$ at 25°C]. *Izv. vuzov. Kyrgyzstan* [Proceedings of the universities, Kyrgyzstan], 2012, no 1, pp. 69–72. (In Russian)
2. Shaykieva N. T. Issledovanie fazovykh ravnovesii v troinoi vodno-solevoi sisteme $\text{Cu}(\text{HCO}_2)_2\text{—NH}(\text{CONH}_2)_2\text{—H}_2\text{O}$ pri 25°C [Study of phase equilibria in the ternary aqueous-salty $\text{Cu}(\text{HCO}_2)_2\text{—NH}(\text{CONH}_2)_2\text{—H}_2\text{O}$ at 25°C] *Vestn. KazNU. Ser. khimich.* [KazNU Bulletin. Chemical series. Almaty, Kazakhstan], 2014, no 2 (74), pp. 87–92. (In Russian)
3. Schwarzenbach G., Flashka G. *Kompleksonometricheskoe titrovaniye* [Complexometric titration]. Moscow, Khimiia Publ., 1970. 259 p. (In Russian)
4. Hillebrand V. R. et al. *Prakticheskoe rukovodstvo po neorganicheskomu analizu* [A practical guide for inorganic analysis]. Moscow, GHI, 1960. 1111 p. (In Russian)

Статья поступила в редакцию 16 июня 2016 г.

Контактная информация

Шайжиева Нурзат Турганбековна — преподаватель; e-mail: nurshay@mail.ru

Кадыркулова Салтанат Орозобаевна — кандидат химических наук;

e-mail: kadyrkulova_saltanat@mail.ru

Ахматова Жылдыз Токтосуновна (1957–2016) — кандидат химических наук.

Shaikieva Nurzat T. — lecturer; e-mail: nurshay@mail.ru

Kadyrkulova Saltanat O. — PhD; e-mail: kadyrkulova_saltanat@mail.ru

Akhmatova Zhyldyz T. (1957–2016) — PhD.